



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA



Estudo da Deposição de Filmes Poliméricos pela Técnica de Automontagem por Imersão e Aspersão

JULLIANA RENOVATO PINHEIRO

ORIENTADOR: LEONARDO GIORDANO PATERNO

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília – DF, 2016

JULLIANA RENOVATO PINHEIRO

Estudo da Deposição de Filmes Poliméricos pela Técnica de Automontagem por Imersão e Aspersão

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte das
atividades para obtenção do
título de bacharel em Química
Tecnológica da Universidade de
Brasília.

ORIENTADOR: LEONARDO GIORDANO PATERNO

Brasília – DF, 2016

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe,
Eliaana Renovato dos Santos, ao meu pai,
Judelson Lopes Pinheiro, ao meu irmão,
Leonardo Renovato e ao meu sobrinho,
Pedro Henrique Renovato.

“Deus é bom o tempo todo, o tempo todo

Deus é bom”

(Citação no filme: Deus não está morto)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois graças a Ele consegui concluir mais uma etapa da minha vida, por me abençoar e guiar cada passo meu, me dando forças, saúde e sabedoria.

Aos meus pais, Eliana e Judelson, que sempre acreditaram em mim, me incentivaram a levar meus estudos adiante e investiram muito na minha formação acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno, que me deu todo o suporte necessário, não só para a realização deste trabalho, como também ao longo da graduação e por partilhar comigo as suas ideias, conhecimentos e experiências científicas, que me auxiliaram a atingir os meus objetivos.

À Universidade de Brasília e todo seu corpo docente, além da direção e a administração, que disponibilizam um local adequado para a realização este curso com um ensino de qualidade.

Ao Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPoln) pelo acesso ao laboratório e aos equipamentos. E aos membros deste laboratório pela auxílio e ensinamentos proporcionados.

Ao MSc. Alan Baggio pelo treinamento da técnica de deposição dos filmes, por outras atividades experimentais e discussões.

Ao Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP (LME-POLI-USP) por disponibilizar a realização da análise perfilométrica.

A todos os membros da Central analítica da Universidade de Brasília, por disponibilizarem o espaço e os equipamentos para que fossem feitas as análises durante todo o processo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) pelo financiamento do trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Maria José Araújo Sales (IQ-UnB) e o Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva (IQ-UnB) por aceitarem a participação na banca de defesa.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para esta conquista.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ftc – Ftalocianina

Ftc-Cu – Ftalocianina de cobre (II)

Ftc-M – Ftalocianina metalada ou metaloftalocianina

Ftc-Ts-Ni – Ftalocianina de níquel (II) tetrassulfonada

LbL – Técnica de automontagem camada-por-camada (do inglês, *layer-by-layer*)

PDAC – Hidrocloro de poli(dialil dimetilamônio)

PSS – Poli(4 – estireno-sulfonato de sódio)

UV-vis – Região ultravioleta e visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais: (a) ftalocianina de cobre(II), (b) ftalocianina sem metal.

Figura 2. Formas de execução da técnica de LbL: (a) imersão do substrato nas soluções de deposição, (b) rotação do substrato, (c) aspersão da solução de deposição, (d) deposição por imersão com auxílio de campo elétrico externo e (e) uso de dispositivo micro fluídico.

Figura 3. Fórmulas estruturais de a) Ftc-Ts-Ni, b) PDAC e c) PSS.

Figura 4. Ilustração esquemática da deposição LbL por imersão.

Figura 5. Deposição LbL por aspersão: a) disposição dos substratos no alvo e b) aspersão da solução sobre os substratos.

Figura 6. (a) Espectros de absorção UV-vis das soluções de Ftc-Ts-Ni em diferentes concentrações, conforme indicado e (b) Curva de calibração da solução de Ftc-Ts-Ni nos comprimentos de onda de 623 nm e 667 nm.

Figura 7. Foto digital das amostras depositadas por imersão com número variado de bicamadas: a) 10, b) 20, c) 30, d) 50, e) 100 bicamadas.

Figura 8. Espectros de absorção UV-vis dos filmes depositados por imersão, com número variado de bicamadas, conforme indicado.

Figura 9. Dependência da quantidade de Ftc-Ts-Ni depositada por bicamada PDAC/Ftc-Ts-Ni avaliada em 623 nm e 667 nm, pelo método de imersão.

Figura 10. Foto digital das lâminas após a deposição por aspersão com diferentes bicamadas conforme indicado: a) 10 bicamadas, b) 20 bicamadas, c) 30 bicamadas, d) 50 bicamadas, e) 100 bicamadas.

Figura 11. Espectros de absorção UV-vis dos filmes depositados por aspersão, com número variado de bicamadas, conforme indicado.

Figura 12. Quantidade de ftalocianina de níquel depositada em 623 nm e 667 nm pelo método de aspersão manual.

Figura 13. Massa de Ftc-Ts-Ni adsorvida (mg.cm^{-2}) determinada em (a) 623 nm e (b) 667 nm, em filmes com 10 bicamadas (PDAC/ Ftc-Ts-Ni), depositados por aspersão, colocados em posições diferentes no alvo.

Figura 14. Espessuras dos filmes em função do número de bicamadas de PDAC/Ftc-Ts-Ni depositados por imersão e aspersão manual.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das lâminas de acordo com o número de bicamadas depositadas por imersão manual.

Tabela 2. Custo estimado para a deposição de 10 bicamadas pelo método de imersão manual.

Tabela 3. Custo estimado para a deposição de 10 bicamadas pelo método de aspersão manual.

Tabela 4. Comparação do tempo de execução e custo das deposições LbL de filmes de PDAC/Ftc-Ts-Ni pelos métodos de imersão e aspersão.

RESUMO

O crescente desenvolvimento de técnicas para a deposição de filmes ultrafinos de nanomateriais se deve à demanda de diversas áreas, como catálise, biomedicina, conversão e armazenamento de energia, sensores. As técnicas de deposição devem permitir a produção desses filmes com espessura controlada em escala nanométrica. Caso os processos envolvidos sejam passíveis de automação, os filmes podem ser produzidos em escala industrial, o que diminui custos e garante a reprodutibilidade de características (especificações como espessura, densidade, rugosidade, entre outras).

Neste trabalho são avaliadas características do processo de deposição manual de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem camada-por-camada ou LbL (do inglês – *layer-by-layer*). Como foco, avalia-se a deposição realizada por imersão e por aspersão. Os filmes são depositados sobre substratos de vidro a partir de um sistema nanomaterial modelo, formado pelo corante ftalocianina de níquel(II) tetrassulfonada (Ftc-Ts-Ni) e pelo polieletrólito hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC). Como figuras de mérito para a análise, são avaliadas as características dos filmes, como a massa de material adsorvido, estimada por espectroscopia de absorção UV-vis e a espessura do filme, determinada por perfilometria, e as características do processo, como o tempo de execução e custo da deposição em termos de consumo de reagentes. O objetivo é fornecer dados para subsidiar o desenvolvimento de um sistema automático de produção dos filmes pela técnica LbL. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que, independentemente do modo de execução da técnica LbL (imersão ou aspersão), os filmes obtidos são homogêneos, com massa adsorvida (em mg.cm^{-2}) e espessura controláveis pelo número de bicamadas depositadas. A deposição por imersão produz filmes mais espessos e com maior massa de material adsorvido e, por isso, é mais lenta. Por outro lado, a deposição por aspersão resulta em filmes mais finos e com menor quantidade de material adsorvido, mas é mais rápida e consome uma quantidade menor de reagentes. Conclui-se que a deposição por aspersão é mais promissora, uma vez que é mais rápida e de menor custo.

ABSTRACT

In this work, we evaluate the features of the manual deposition of ultrathin films via the layer-by-layer (LbL) technique, focusing on the deposition performed by immersion and spraying. The films are deposited onto glass slides from a nanomaterial model system comprised by nickel(II) tetrasulfonic acid phthalocyanine (Ftc-Ts-Ni) and poly(diallyl dimethylammonium) chloride (PDAC). The mass of adsorbed materials is evaluated by UV-vis absorption spectroscopy while the film thickness is determined by profilometry. The time of execution and the consumption of reagents are also determined. The main goal of this study is to provide data for the development of automatic deposition equipment.

The results show that the obtained films are homogeneous, with adsorbed mass and thickness controllable by the number of deposited bilayers, regardless the deposition is performed by immersion or spraying. However, the deposition conducted by immersion renders thicker films with a greater mass of adsorbed material, even though this method is time consuming. The deposition carried out by spraying produces thinner films with a lower mass of adsorbed material. Nonetheless, the spraying method is faster and consumes smaller amount of reagents. Because of these features, the spraying method is highly promising.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1. Ftalocianinas.....	13
3.2. Deposição de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Materiais	18
4.2. Metodologia.....	19
4.2.1. Limpeza dos substratos e preparação das soluções	19
4.2.2. Deposição dos filmes por imersão	20
4.2.3. Deposição dos filmes por aspersão	21
4.2.4. Caracterização das amostras	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1. Curva de calibração da solução de Ftc-Ts-Ni	22
5.2. Crescimento do filme	24
5.2.1. Filmes por imersão manual	24
5.2.2. Filmes por aspersão manual	26
5.2.3. Avaliação do alcance do jato	29
5.2.4. Espessura do filme	30
5.2.5. Comparação entre os métodos de deposição LbL	31
6. CONCLUSÕES.....	33
7. REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

A demanda por filmes ultrafinos de nanomateriais tem aumentado nos últimos anos devido à sua aplicação potencial em catalisadores, sensores (bio)químicos, células fotovoltaicas, diodos orgânicos emissores de luz (oleds), supercapacitores, entre outros. Com isso, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam a produção desses filmes com características previamente determinadas, como a espessura, densidade e rugosidade e, preferencialmente, que seja de baixo custo de execução. A possibilidade de *scaling-up* também é desejável, já que pode permitir a sua produção comercial^[1].

Esses filmes podem ser obtidos a partir de vários nanomateriais, entre os quais se destacam polímeros condutores, nanopartículas metálicas e de óxidos semicondutores, nanotubos de carbono e grafeno. Na forma de filmes ultrafinos, esses nanomateriais são empregados principalmente em dispositivos para conversão e armazenamento de energia (células fotovoltaicas e supercapacitores) e sensores, já que têm como característica comum a capacidade de realizar ou mediar processos de transferência de carga e/ou de energia sob excitação elétrica ou óptica^[1].

Neste trabalho, são avaliadas as características do processo de deposição manual de filmes ultrafinos de ftalocianina de níquel(II) tetrassulfonada (Ftc-TS-Ni) e hidrocloreto de poli(dialil dimetilamônio) (PDAC) pela técnica de automontagem camada-por camada ou LbL (do inglês – *layer-by-layer*). A escolha por esses materiais se deve a dois motivos: i) seu emprego já é difundido em sensores químicos, oleds, e células solares; ii) estudos anteriores realizados no LabPoln, mostram que a deposição por LbL produz filmes com quantidade de Ftc-Ts-Ni controlável pelo número de camadas, assim como com propriedades ópticas e elétricas adequadas para a construção de sensores de amônia. Além dessas, a Ftc-TS-Ni exibe uma coloração azul intensa^[2], o que facilita o acompanhamento do crescimento do filme por espectroscopia de absorção UV-vis.

O trabalho de conclusão de curso teve como foco avaliar algumas variáveis do processo da deposição LbL de filmes de Ftc-Ts-Ni, realizada tanto por imersão quanto por aspersão. O objetivo é fornecer dados para subsidiar o desenvolvimento de um sistema automático de produção de filmes pela técnica LbL. Para fins de comparação entre o desempenho das deposições realizadas por imersão e aspersão, são avaliadas

as características dos filmes obtidos, como a quantidade de material adsorvido, estimada por espectroscopia de absorção UV-vis, e a espessura do filme, determinada por perfilometria, e as características do processo, como o tempo de execução e o custo da deposição em termos de consumo de reagentes.

2 OBJETIVOS

Estabelecer os parâmetros de deposição de filmes pela técnica LbL para subsidiar o desenvolvimento de um sistema automático de deposição e possível escalonamento da produção de filmes.

Fazer uma análise estatística dos dados obtidos e comparar os métodos de deposição por imersão e aspersão manuais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Ftalocianinas

A descoberta das ftalocianinas (Ftc) ocorreu acidentalmente em 1907 por Braun e Techerniac, quando obtiveram um precipitado azul após o resfriamento de uma solução aquecida de ortociano-benzamida. Em 1927, de Diesbach e Von der Weid sintetizaram a ftalocianina de cobre (Ftc-Cu). A partir desses trabalhos pioneiros, as Ftc passaram a ser produzidas em larga escala como corantes para a indústria têxtil.

Do ponto de vista estrutural, as Ftc são macrociclos conjugados, podendo conter um íon metálico central como o cobre (II) ou não, conforme ilustrado na Figura 1. O centro metálico é formado principalmente por íons de metais de transição (Fe, Ni, Cu, Co, Zn) nas formas mono, di, tri ou tetravalente^[2]. Apresentam uma forte coloração azul-esverdeada e alta estabilidade térmica e química que permitem o seu uso como corante têxtil e de tintas imobiliária e automotiva^[2].

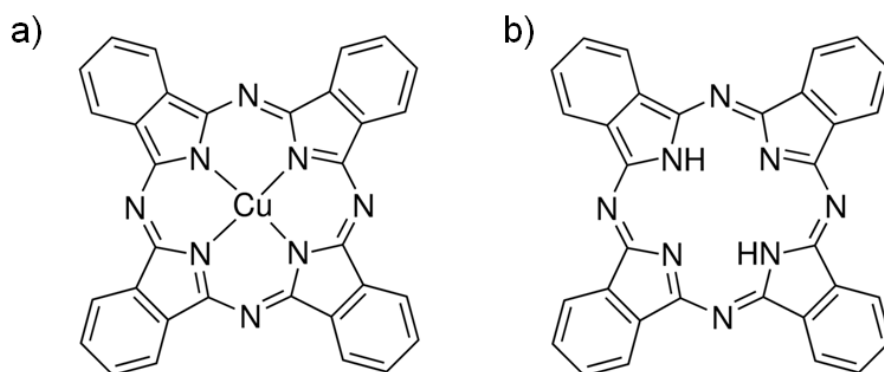


Figura 1. Fórmulas estruturais: (a) ftalocianina de cobre(II), (b) ftalocianina sem metal.

3.2. Deposição de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem

Os primeiros relatos conhecidos da produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas datam do início do século XX. O método desenvolvido nessa época foi desenvolvido por Langmuir e Blodgett e ficou conhecido como método de Langmuir-Blodgett (LB). Esse método consiste na transferência contínua de ácidos graxos para a superfície do substrato. Para que essa transferência ocorresse e permitisse a deposição de filmes com várias camadas (multicamadas), os ácidos graxos eram dispersados sobre a superfície da água, comprimidos para formarem uma monocamada e, então realizados ciclos sucessivos de imersão/emersão de um substrato previamente determinado (p. ex.: lâminas de vidro). Desta forma, a porção hidrofílica do ácido graxo interage com a superfície da água, enquanto que a parte lipofílica se projeta para o lado oposto da superfície da água. Em seguida, a parte hidrofílica ou a parte lipofílica é atraída para a superfície do substrato. A seletividade da parte que será atraída dependerá do material do substrato^[1].

As vantagens da utilização dessa técnica são: controle da espessura do filme e filmes com moléculas individuais organizadas formando uma estrutura ordenada, em escala nanométrica, e diversidade de materiais em substituição aos ácidos graxos. Porém, apresenta algumas desvantagens, entre elas, a transferência das camadas é lenta, a cuba de deposição é cara (~ 20 mil dólares), exige ambiente de sala limpa^[1].

A partir da década de 1980, outras técnicas de deposição de filmes ultrafinos começaram a se desenvolver. Savig e seus colaboradores propuseram uma técnica

diferente do método LB conhecida como automontagem (do inglês, *self-assembly*) ou técnica de LbL (do inglês, *layer-by-layer*) e foi muito difundida. De acordo com eles, os filmes fabricados eram compostos por monocamadas adsorvidas quimicamente. A fabricação dos filmes por essa técnica consiste na imersão do substrato (sólido) em uma solução, contendo moléculas bifuncionais como fosfonatos metálicos e organosilanos. As moléculas bifuncionais são utilizadas para que, em uma nova imersão, sejam criados sítios ativos para uma nova camada, provenientes da parte da molécula que não se liga ao substrato. Por isso, é necessário que essa técnica seja efetuada em um ambiente limpo, visto que, a presença de impurezas pode inibir a adsorção dos materiais ^[1]. Embora a adsorção ocorra via formação de ligações covalentes, a proximidade das moléculas também pode levar a outras interações secundárias que tornam as camadas mais compactas e fortemente adsorvidas, como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças dispersivas (forças de London)^[1].

Após uma década (década de 90), Decher e seus colaboradores propuseram outra forma de realizar a técnica de LbL, baseada na interação eletrostática entre grupos iônicos de polieletrólitos, ou LbL eletrostático. A deposição de filmes por LbL eletrostático consiste da imersão do substrato em uma solução aquosa contendo a substância a ser depositada, porém de carga oposta ao substrato para que a adsorção ocorra por atração eletrostática. Em seguida, o substrato é lavado em água e secado. Depois, o substrato é imerso em outra solução contendo moléculas ou partículas de carga oposta à primeira. Então é feita a lavagem e secagem do substrato. Esse processo resulta na deposição de uma bicamada e é repetido até que sejam depositadas as quantidades de bicamadas desejadas, de forma que, ao fim das imersões, exista uma estrutura formada por camadas catiônicas e aniônicas alternadas^[1,3-5].

O processo de adsorção, em cada camada, termina quando há a supercompensação das cargas. Ou seja, quando ocorre a imersão do substrato na solução, os polieletrólitos presentes são fixados na superfície do substrato e há a neutralização das cargas do substrato. Para que haja a deposição de uma nova camada, ocorre a inversão na carga líquida no substrato^[3].

Os filmes fabricados pela técnica LbL eletrostático foram submetidos à análise por espectroscopia de UV-Vis onde foi observado um crescimento linear da absorbância do filme com a quantidade de camadas depositadas, além da possibilidade de obtenção da massa de polieletrólito depositada sobre o substrato a partir da análise gráfica e lei de Lambert-Beer. Esse resultado mostrou a possibilidade de controlar a espessura do filme pela variação do número de bicamadas depositadas e de parâmetros como pH, temperatura das soluções, concentração do material adsorvente e força iônica. A análise feita por espalhamento de raios X de baixo ângulo mostrou que os filmes eram amorfos e sem estratificação (não são formadas estruturas com interface evidente entre as camadas)^[1,3].

As vantagens da técnica de LbL são a possibilidade de controle da espessura do filme e obtenção de filmes ultrafinos com várias camadas de diferentes materiais, variedade de materiais do substrato, a simplicidade da técnica e o baixo custo. Porém, apresenta limitações como a dificuldade em obter camadas mais espessas e o menor grau de organização das cadeias poliméricas ^[1,3,4,5]. Apesar das desvantagens, a técnica de LbL é a mais utilizada para deposições de filmes sobre substratos planares e particulados, podendo ter aplicações em diversas áreas como óptica, eletrônica, catálise, energia e biomedicina^[1,3-5].

A execução da técnica LbL pode ser simplesmente de modo estático pela imersão do substrato na solução/suspensão de interesse ou então assistida por rotação, aspersão, eletricidade ou capilaridade, conforme ilustrada esquematicamente na Figura 2. Esses métodos vão influenciar as propriedades do processo e do material obtido^[6].

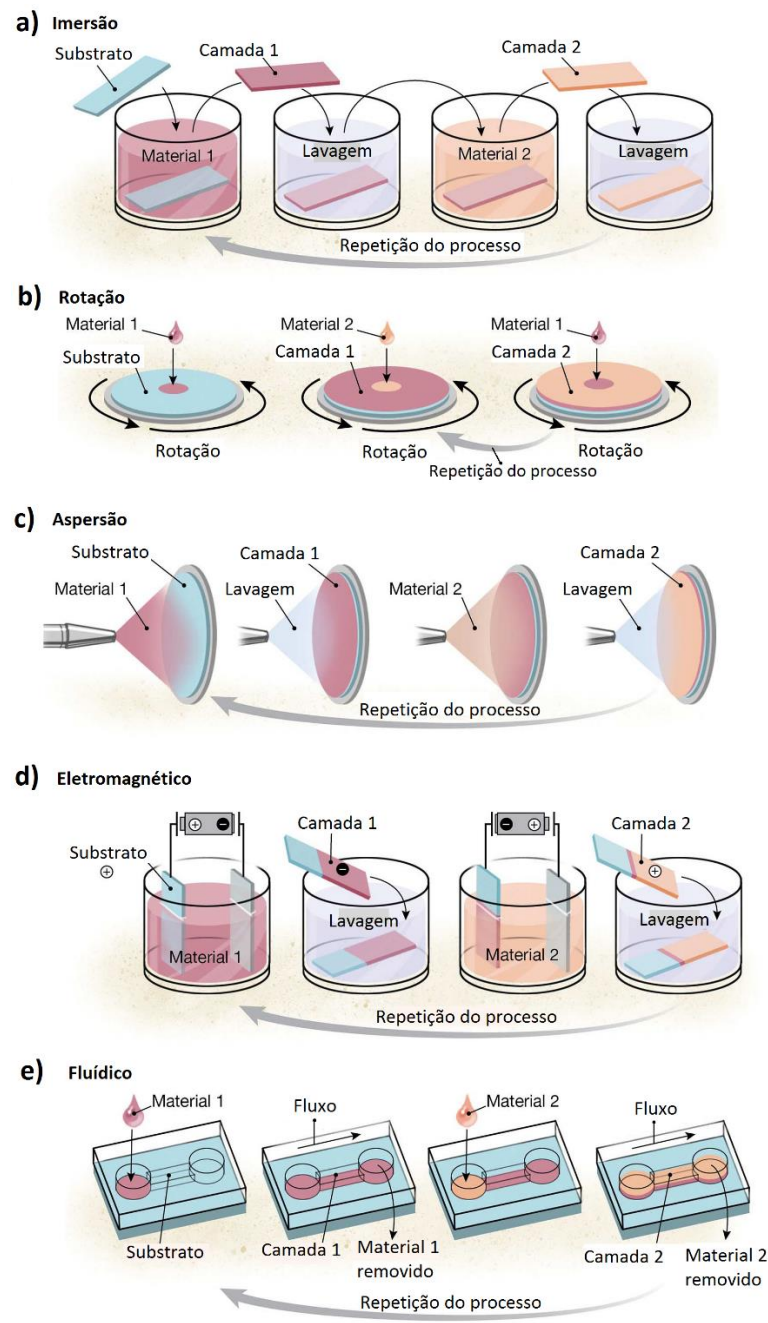


Figura 2. Formas de execução da técnica de LbL: (a) imersão do substrato nas soluções de deposição, (b) rotação do substrato, (c) aspersão da solução de deposição, (d) deposição por imersão com auxílio de campo elétrico externo e (e) uso de dispositivo micro fluídico. Adaptado da referência [6].

O método de deposição LbL por imersão é o mais utilizado, devido à sua simplicidade, porém consome mais material que outros métodos, principalmente em escala industrial. Pode ser executada manualmente, embora a imersão automática não reduza o tempo de imersão, mas apenas minimiza os erros de operador. Isso porque a deposição é dependente da difusão das moléculas/partículas em solução/suspensão para a superfície do substrato. Dependendo do tamanho das moléculas/partículas, o transporte de massa pode ser muito lento e consumir de 5 a 10 minutos para formação de uma camada contínua. Mas, já vêm sendo estudados métodos que têm como objetivo aumentar a cinética de deposição em sistemas de imersão automática, como a rotação do substrato em alta velocidade que permite o aumento da velocidade de deposição e filmes mais finos^[6].

O método de aspersão por LbL é outra categoria de automontagem, cuja deposição é feita por aspersão da solução com o intuito de reduzir a contaminação e reduzir o tempo gasto na fabricação dos filmes. A deposição da solução é feita de forma cíclica semelhante ao método de imersão. Porém, ao invés do substrato ser imerso em solução, há a aspersão das soluções no substrato^[5,6,7]. O tempo de aspersão é da ordem de segundos, o que consome muito menos tempo. Os filmes obtidos são mais finos e, muitas vezes, não tão homogêneos quanto aqueles depositados por imersão. Uma forma de amenizar esse problema é rotacionar o substrato enquanto a solução é aspergida, o que aumenta a adsorção. Apesar disso, é um método que pode ser realizado manualmente ou automaticamente, onde o método automático se mostra mais eficaz que o manual, pois o tempo de deposição é menor e os erros também são reduzidos. Esse método de aspersão tem sido muito utilizado em aplicações industriais, devido a facilidade e rapidez da deposição, inclusive em substratos grandes e não-planares^[5-7].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Ácido sulfúrico 98% (Sigma-Vetec), peróxido de hidrogênio 30% (Dinâmica), hidróxido de amônio 28% (Dinâmica), Ftc-Ts-Ni (Sigma-Aldrich), solução aquosa de PDAC 20%, Mw 100.000 – 200.000 g.mol⁻¹ (Sigma-Aldrich) e poli(estireno sulfonato de

sódio) (PSS, 70.000 g.mol⁻¹, Sigma-Aldrich) foram utilizados como recebidos. As fórmulas estruturais da Ftc-Ts-Ni, PDAC e PSS estão apresentadas na Figura 3.

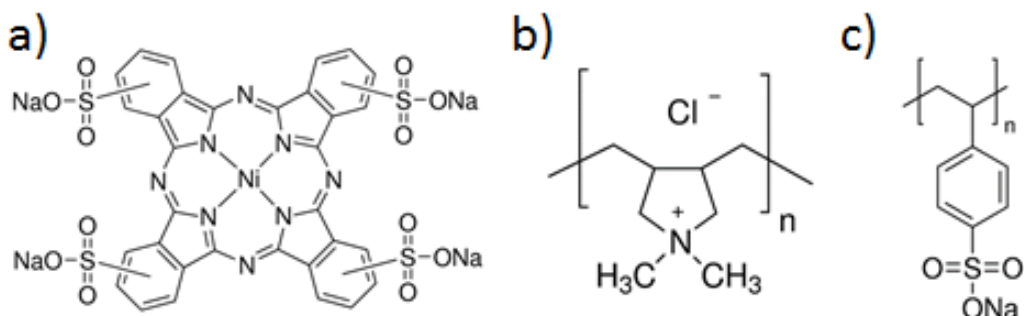


Figura 3. Fórmulas estruturais de a) Ftc-Ts-Ni, b) PDAC e c) PSS.

Os substratos para o estudo de deposição dos filmes foram lâminas de vidro para microscopia (1 mm x 10 mm x 25 mm). A água utilizada em todos os procedimentos, tais como preparo de soluções e limpeza dos substratos foi do tipo ultrapura (resistividade: 18 Mohm.cm), produzida por um purificador de água da Milli-Pore modelo Milli-Q. Para secagem das lâminas, foi utilizado um motocompressor de ar da marca BR Motors, modelo BRC 8,8 24L.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Limpeza dos substratos e preparação das soluções

Os substratos de vidro foram limpos previamente à deposição dos filmes, com o objetivo de remover gordura e outras impurezas, bem como tornar a superfície do vidro negativamente carregada. A limpeza consistiu na imersão dos substratos numa sequência de soluções e enxágues:

- 1) solução "piranha" (H₂SO₄:H₂O₂, 3:1, v/v), 20 minutos;
- 2) enxágue com água ultrapura;
- 3) solução RCA (H₂O:H₂O₂:NH₄OH, 5:1:1, v/v), 70°C, 30 minutos;
- 4) enxágue com água ultrapura.

Ao término da limpeza, os substratos foram mantidos imersos num béquer com água ultrapura e armazenados na geladeira, até a realização das deposições.

As soluções de deposição foram preparadas com água ultrapura. Cada material foi dissolvido com auxílio de agitação magnética. Não foi realizado o ajuste do pH das

soluções. As soluções de PDAC, PSS e Ftc-Ts-Ni foram preparadas na concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

4.2.2. Deposição dos filmes por imersão

Tanto para deposição por imersão quanto por aspersão, o substrato limpo foi funcionalizado com uma única bicamada de PDAC/PSS, depositada por imersão. Essa bicamada, chamada então de "pré-bicamada", foi depositada com o intuito de uniformizar o número de sítios de adsorção para as camadas subsequentes.

A deposição por imersão, ilustrada esquematicamente na Figura 4, iniciou com a imersão do substrato na solução do polycation (PDAC) por 3 min. Depois desse período, o substrato foi removido da solução de PDAC e imerso por 15 s num béquer com água ultrapura mantida sob agitação. Por fim, o substrato com a camada de PDAC foi secado com ar comprimido do compressor. Os tempos de imersão e enxágue foram estabelecidos em trabalhos prévios. A mesma sequência foi realizada para a deposição do poliânion (PSS) ou do macroânion (Ftc-Ts-Ni). Ao término desse ciclo duplo é obtido um filme com uma bicamada. Foram depositadas amostras de filmes do tipo vidro/(PDAC/PSS)₁/(PDAC/Ftc-Ts-Ni)_n, onde $n = 10, 20, 30, 50$ e 100 bicamadas.

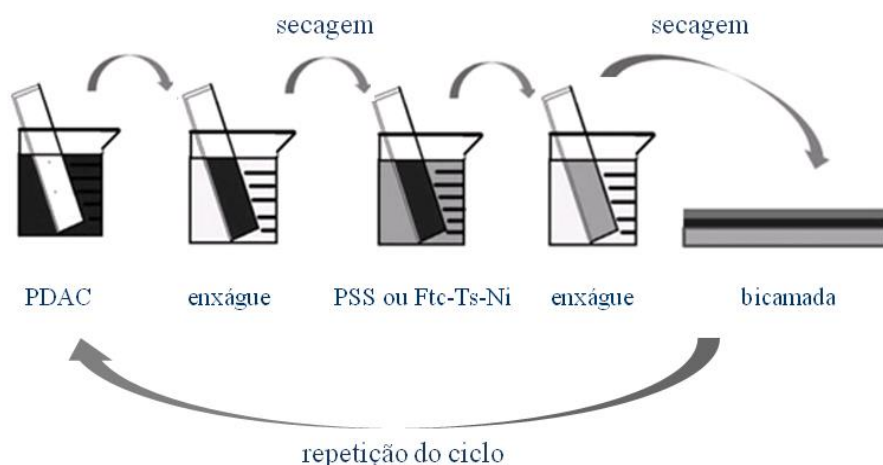


Figura 4. Ilustração esquemática da deposição LbL por imersão.

4.2.3. Deposição dos filmes por aspersão

Os substratos com a pré-bicamada PDAC/PSS foram afixados sobre uma folha de papel de filtro (alvo) e borrifados alternadamente com as soluções de PDAC e Ftc-Ts-Ni, conforme ilustrado na Figura 5. As soluções foram acondicionadas em frascos de perfumes de 15 mL. Entre a aspersão de cada material, o substrato foi retirado do alvo e imerso em água ultrapura por 15 segundos para o enxágue e secado com um jato de ar comprimido. Foram depositadas amostras de filmes do tipo vidro/(PDAC/PSS)₁/(PDAC/Ftc-Ts-Ni)_n, onde n = 10, 20, 30, 50 e 100 bicamadas.

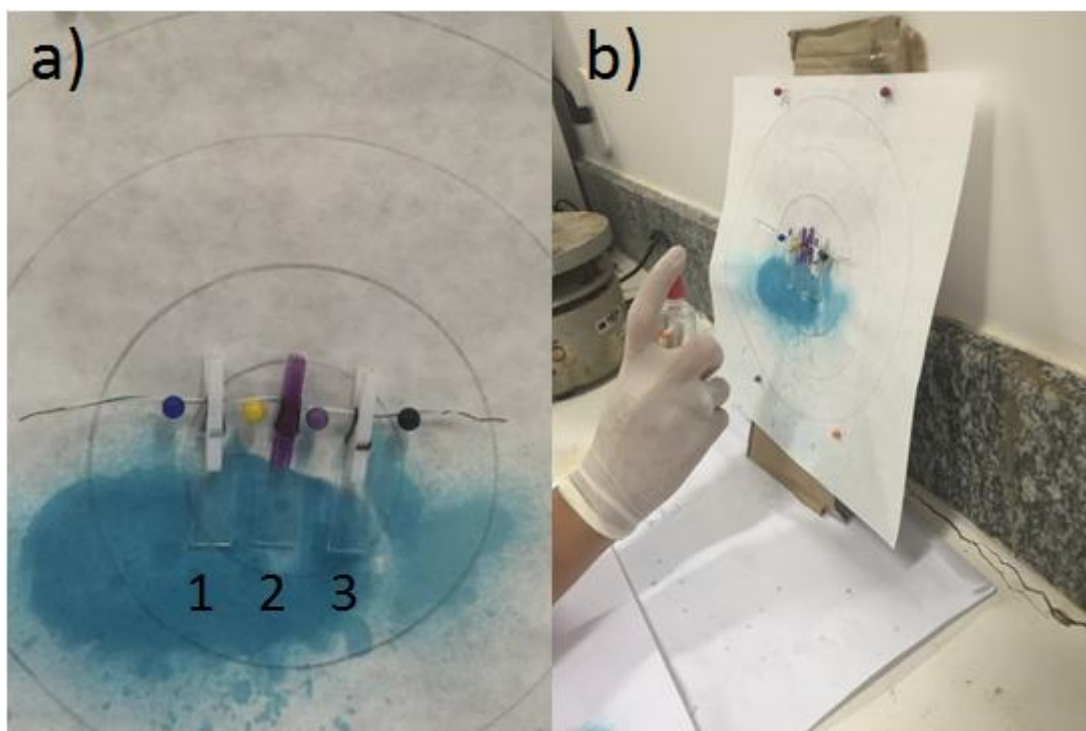


Figura 5. Deposição LbL por aspersão: a) disposição dos substratos no alvo e b) aspersão da solução sobre os substratos.

4.2.4. Caracterização das amostras

A quantidade de Ftc-Ts-Ni adsorvida foi determinada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis (Varian Cary 5000). A conversão dos valores de absorbância em mg.cm^{-2} foi realizada a partir do valor de absortividade determinada por uma curva de calibração obtida com dados de absorbância de soluções de Ftc-Ts-Ni preparadas em diferentes concentrações (em g.L^{-1} : 0,025; 0,0125; 0,00625; 0,01875; 0,009375).

A espessura dos filmes foi determinada por perfilometria num equipamento AlfaStep 500 (Tencor). Com o auxílio de uma faca, foi criado um degrau na amostra (visualizado em microscópio óptico) cuja altura (equivalente à espessura do filme) foi posteriormente medida com o perfilômetro. As medições foram realizadas por um técnico do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP - São Paulo.

Ainda nesta etapa, foi feita também a análise da dispersão do jato do spray. Para isso, três lâminas foram dispostas lado a lado sobre um aparato e um jato da solução foi borrifado no centro do alvo a fim de analisar a quantidade Ftc-Ts-Ni depositada em cada uma das lâminas (Figura 5).

Inicialmente, depositou-se a pré-camada com a imersão das três lâminas em PDAC por 3 minutos. Em seguida, as lâminas foram lavadas em água ultrapura por 15 segundos e secadas com o auxílio do compressor. Depois, as lâminas foram imersas em PSS por 3 segundos e então foi feita a lavagem e a secagem da mesma forma.

Em seguida, as lâminas foram colocadas em frente ao aparato e dispostas lado a lado conforme figura 5. Foi borrifado um jato da solução de PDAC no centro do alvo. Depois, as lâminas foram retiradas do alvo e imersas em água ultrapura por 15 segundos e secadas com o auxílio de um compressor. Após a lavagem, as lâminas foram colocadas novamente no alvo e foi borrifado um jato da solução de Ftc-Ts-Ni no centro do alvo. Em seguida, as lâminas foram lavadas, secadas e recolocadas no alvo. Esse processo foi repetido até que fossem depositadas 10 bicamadas e foi realizado em triplicata. Após a deposição das 10 bicamadas nas 9 lâminas, foi feito o espectro de UV-Vis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Curva de calibração da solução de Ftc-Ts-Ni

A curva de calibração com soluções de Ftc-Ts-Ni foi preparada para a determinação do coeficiente de absorvidade do corante, em $\text{cm}^2.\text{mg}^{-1}$. Os espectros de absorção das soluções e a respectiva curva de calibração são apresentados na Figura 6.

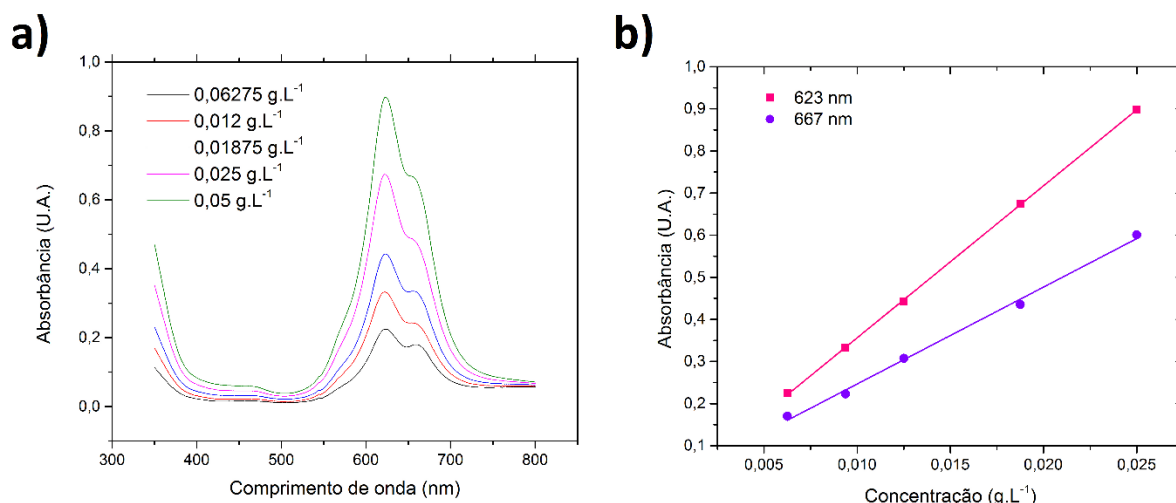


Figura 6. (a) Espectros de absorção UV-vis das soluções de Ftc-Ts-Ni em diferentes concentrações, conforme indicado e (b) Curva de calibração da solução de Ftc-Ts-Ni nos comprimentos de onda de 623 nm e 667 nm.

Os espectros da Figura 6a mostram uma banda intensa com um pico em 623 nm e um ombro em 667 nm que se referem às transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ das formas dimérica e monomérica da Ftc-Ts-Ni, respectivamente. As curvas de calibração determinadas nesses comprimentos de onda, conforme mostrado na Figura 7b, mostram um ajuste linear com coeficiente de correlação de Pearson (R^2) próximo a 1. Isso indica que existe uma correlação positiva forte entre a absorção e a concentração. Os parâmetros de ajuste para as curvas de 623 nm (A_{623}) e 627 nm (A_{667}) estão expressos abaixo, onde C é a concentração de Ftc-Ts-Ni em g.L⁻¹:

$$\begin{aligned} A_{623} &= -0,00451 + 36,08928 \cdot C & R^2_{623} &= 0,99994 \\ A_{667} &= 0,01663 + 23,00903 \cdot C & R^2_{667} &= 0,99821 \end{aligned}$$

A partir dos ajustes, os valores de absorvidade obtidos em cada comprimento de onda foram: 36,09 cm².mg⁻¹ e 23,01 09 cm².mg⁻¹ para as absorções em 623 nm e 667 nm.

5.2. Crescimento do filme

5.2.1. Filmes por imersão manual

Foram depositadas amostras de filmes do tipo vidro/(PDAC/PSS)₁/(PDAC/Ftc-Ts-Ni)_n, onde n = 10, 20, 30, 50 e 100 bicamadas e feitas em triplicata. Na Figura 7 são apresentadas fotografias digitais dessas amostras. Nota-se que os filmes, a olho nu, são homogêneos, ausentes de manchas ou espaços vazios no substrato. Além disso, percebe-se qualitativamente que a intensidade da cor azul aumenta com o número de bicamadas depositadas.

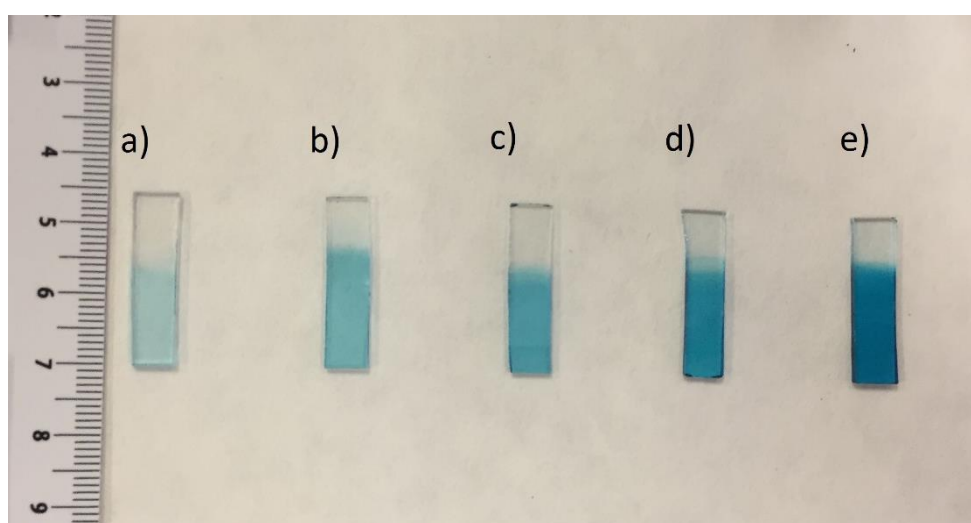


Figura 7. Foto digital das amostras depositadas por imersão com número variado de bicamadas: a) 10, b) 20, c) 30, d) 50, e) 100 bicamadas.

Para análise quantitativa do crescimento do filme, foram registrados espectros de UV-vis para diferentes bicamadas, mostrados na Figura 8. A aparência dos espectros das bicamadas é idêntica a dos espectros das soluções (ver Figura 6a). A partir dos valores médios das absorvâncias das três amostras em 623 nm e 667 nm, foi avaliada a variação da quantidade de Ftc-Ts-Ni adsorvida (Γ , em mg.cm^{-2}) com o número de bicamadas (PDAC/ Ftc-Ts-Ni) no filme. Os resultados são mostrados na Figura 9.

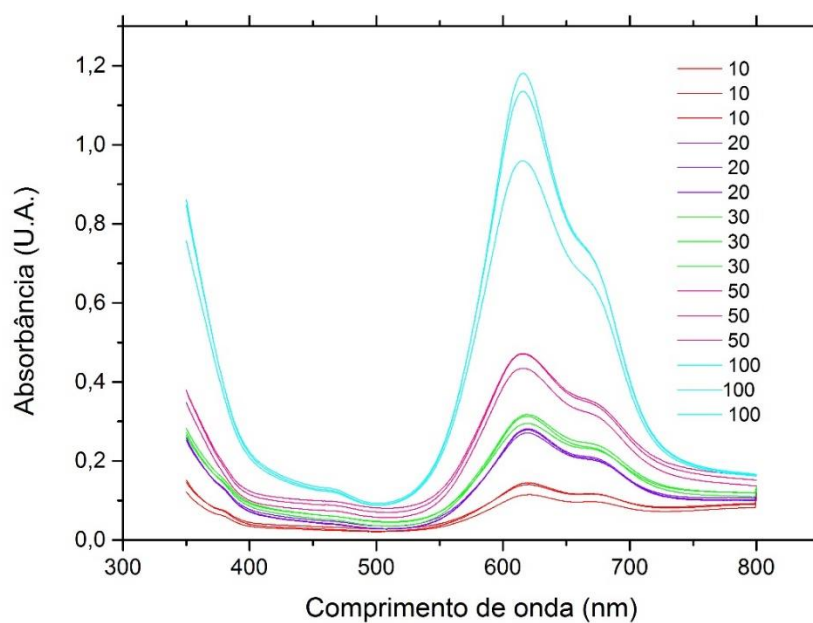


Figura 8. Espectros de absorção UV-vis dos filmes depositados por imersão, com número variado de bicamadas, conforme indicado.

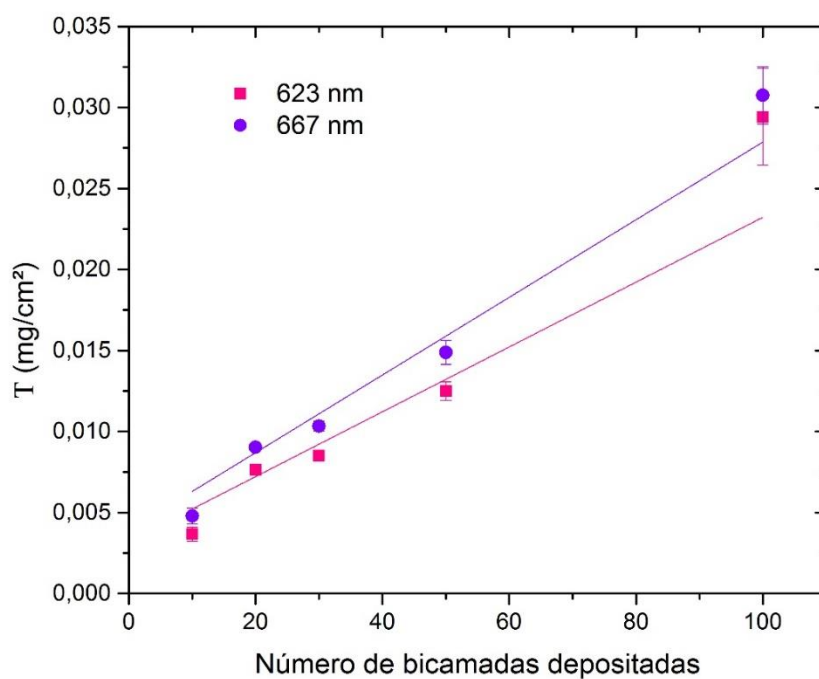


Figura 9. Dependência da quantidade de Ftc-Ts-Ni depositada por bicamada PDAC/Ftc-Ts-Ni avaliada em 623 nm e 667 nm, pelo método de imersão.

O ajuste linear dos pontos experimentais mostra que:

$$\Gamma_{623} = 2,00093 \times 10^{-4} \cdot n + 0,00321 \quad R^2_{623} = 0,92742$$

$$\Gamma_{667} = 2,39671 \times 10^{-4} \cdot n + 0,0039 \quad R^2_{667} = 0,95778$$

em que n representa o número de bicamadas PDAC/Ftc-Ts-Ni. A linearidade indica que a massa de Ftc-Ts-Ni por bicamada aumenta proporcionalmente ao número de bicamadas do filme, até 100 bicamadas. Observa-se que, à medida que aumenta o número de bicamadas depositadas, a barra de erros também aumenta. Uma boa parte do erro se deve ao fato da deposição de amostras com muitas bicamadas (acima de 30) não ter sido realizada em um único dia. Essa variação se deve especialmente ao intervalo em que o filme fica seco até a continuidade da deposição no dia seguinte (ou mesmo após vários dias).

5.2.2. Filmes por aspersão manual

As amostras depositadas por aspersão têm a aparência descrita pelas fotografias da Figura 10. Assim como as amostras depositadas por imersão, as amostras depositadas por aspersão são homogêneas, mas visivelmente com menor quantidade depositada de Ftc-Ts-Ni. Isso é confirmado pelos respectivos espectros de UV-vis apresentados na Figura 11. A aparência dos espectros das bicamadas (Figura 11) é idêntica a dos espectros das soluções (ver Figura 6a). Contudo, a absorbância dos filmes depositados por aspersão é, pelo menos, metade daquela de filmes depositados por imersão (ver Figura 8).

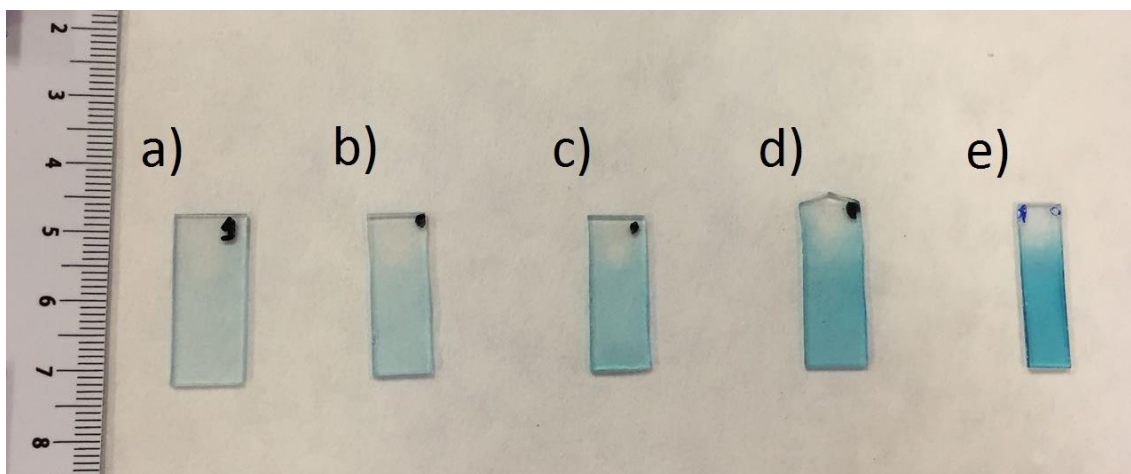


Figura 10. Foto digital das lâminas após a deposição por aspersão com diferentes bicamadas conforme indicado: a) 10 bicamadas, b) 20 bicamadas, c) 30 bicamadas, d) 50 bicamadas, e) 100 bicamadas.

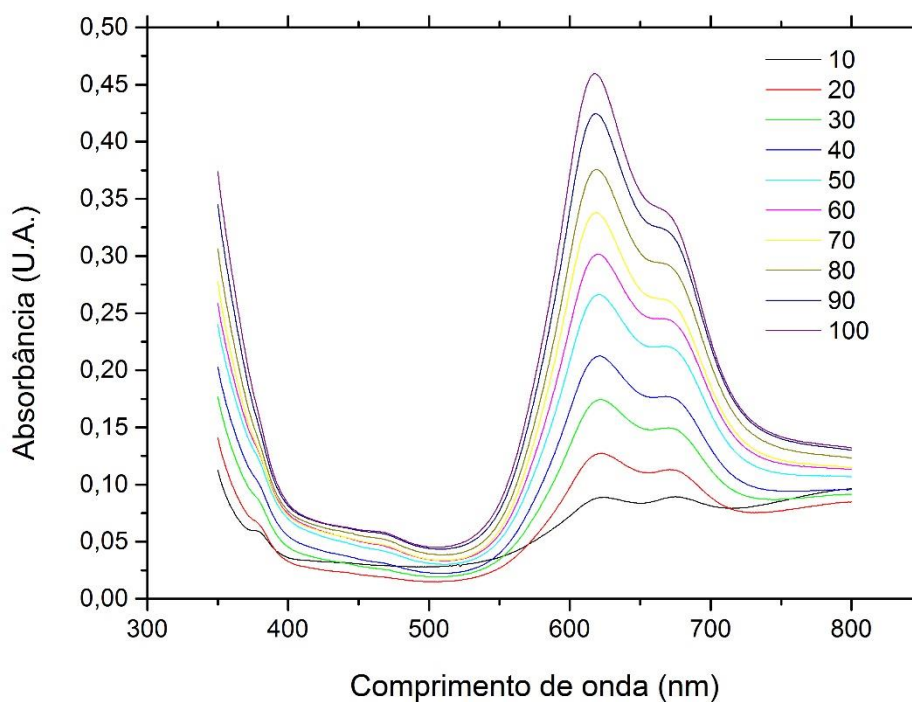


Figura 11. Espectros de absorção UV-vis dos filmes depositados por aspersão, com número variado de bicamadas, conforme indicado.

A partir das absorbâncias em 627 nm e 667 nm, foi construído um gráfico para verificar a dependência da quantidade de Ftc-Ts-Ni depositada com o número de bicamadas do filme. Os resultados são apresentados na Figura 12.

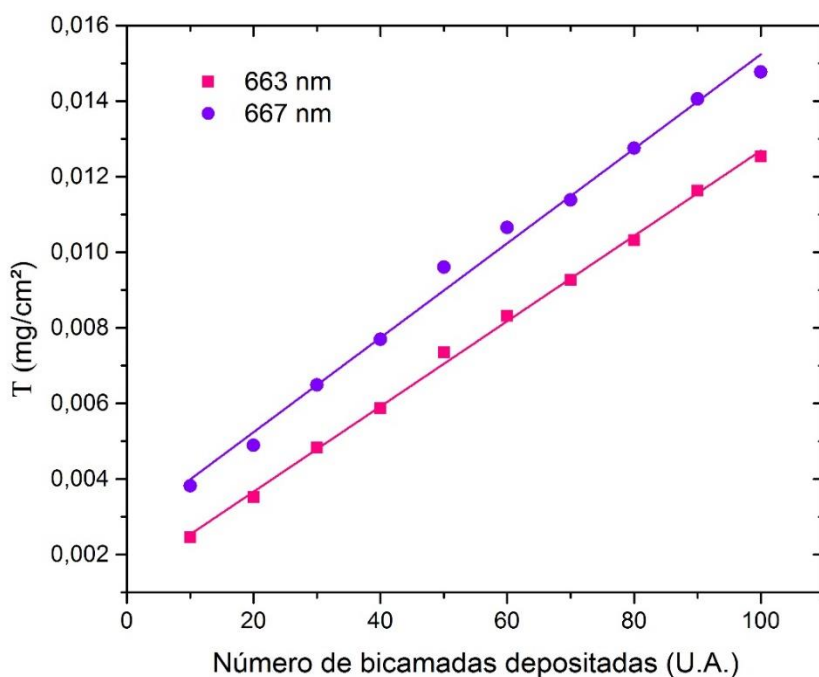


Figura 12. Quantidade de ftalocianina de níquel depositada em 623 nm e 667 nm pelo método de aspersão manual.

Para os dois comprimentos de onda foi realizado um ajuste linear dos dados experimentais e verificou-se que o coeficiente de correlação (R^2) foi próximo a 1. As equações do ajuste para os dois comprimentos de onda, onde n representa o número de bicamadas, são expressas abaixo:

$$\begin{aligned}\Gamma_{623} &= 1,1280 \times 10^{-4} \cdot n + 0,00141 & R^2_{623} &= 0,99913 \\ \Gamma_{667} &= 1,24946 \times 10^{-4} \cdot n + 0,00274 & R^2_{667} &= 0,99638\end{aligned}$$

A partir dos gráficos, observa-se que existe uma linearidade entre a quantidade de Ftc-Ts-Ni por bicamada e o número de bicamadas depositadas, assim como o ocorre quando utilizado o método de imersão.

5.2.3. Avaliação do alcance do jato

Nesse experimento, três substratos foram colocados lado a lado sobre o alvo, conforme ilustrado na Figura 5 na seção de Materiais e Métodos. O jato foi direcionado ao centro do alvo. Os experimentos foram realizados com amostras de 10 bicamadas, depositadas em triplicata. O objetivo desse experimento foi verificar o alcance do jato e avaliar a possibilidade de deposição de várias amostras com um único jato. A quantidade de Ftc-Ts-Ni adsorvida nas amostras, determinada por espectroscopia de absorção UV-vis, foi comparada entre o substrato do centro do alvo e os outros dois laterais. Os resultados são apresentados na Figura 13.

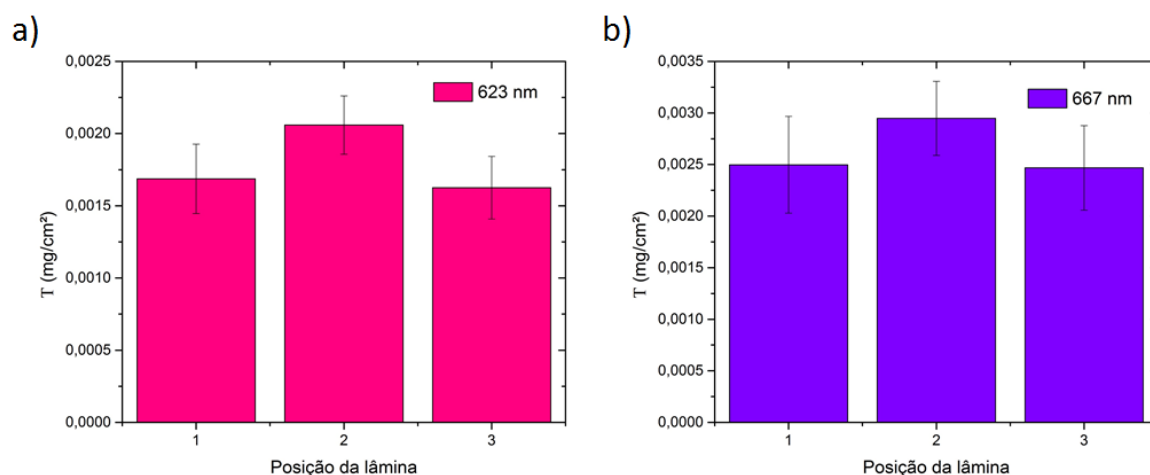


Figura 13. Massa de Ftc-Ts-Ni adsorvida (mg/cm^2) determinada em (a) 623 nm e (b) 667 nm, em filmes com 10 bicamadas (PDAC/ Ftc-Ts-Ni), depositados por aspersão, colocados em posições diferentes no alvo.

A partir dos gráficos, observa-se que a maior massa de Ftc-Ts-Ni é depositada no substrato central. Nos substratos laterais, a quantidade de Ftc-Ts-Ni depositada é aproximadamente a mesma e menor que a massa adsorvida no substrato central. Entretanto, considerando-se as barras de erro, pode-se admitir que é possível depositar simultaneamente e com a mesma massa de Ftc-Ts-Ni 3 substratos de 1 cm de largura, colocados lado a lado no alvo de deposição.

Outra observação que pode ser feita, é a barra de erros presente nos dois gráficos. Isso se deve ao fato de que as triplicatas foram feitas em dias diferentes e devido a dificuldade de reprodutibilidade entre um jato e outro.

5.2.4. Espessura do filme

A espessura das amostras depositadas por imersão e aspersão manual foram determinadas por perfilometria. Os valores apresentados correspondem ao valor médio de medições realizadas em três secções diferentes da amostra. A relação entre a espessura dos filmes com o número de bicamadas PDAC/Ftc-Ts-Ni, depositados por imersão e aspersão, é mostrada na Figura 14.

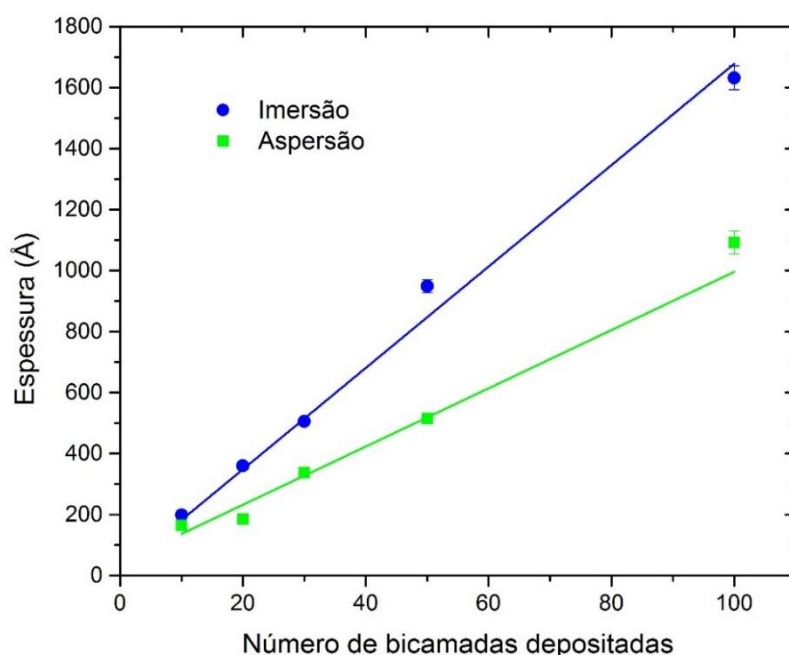


Figura 14. Espessuras dos filmes em função do número de bicamadas de PDAC/Ftc-Ts-Ni depositados por imersão e aspersão manual.

Nos dois casos, foi feito um ajuste linear e verificou-se que o coeficiente de correlação (R^2) foi próximo a 1. Os parâmetros de ajuste para a variação da espessura (E) do filme com o número n de bicamadas estão expressos abaixo:

$$E_{imersão} = 16,62081 \cdot n + 16,08163$$

$$R^2_{imersão} = 0,99203$$

$$E_{aspersão} = 9,54587 \cdot n + 41,40405$$

$$R^2_{aspersão} = 0,97219$$

A espessura por bicamada para cada tipo de filme foi de 16,62 Å e 9,55 Å para os métodos de imersão e aspersão, respectivamente. A partir dos gráficos, observa-se que existe uma linearidade entre a espessura dos filmes e o número de bicamadas depositadas pelos dois métodos, indicando que a espessura aumenta proporcionalmente ao número de bicamadas, até 100 bicamadas.

5.2.5. Comparação entre os métodos de deposição LbL

A partir da quantidade aproximada de material utilizado para a deposição de 10 bicamadas pelo método de imersão e aspersão manual, foi possível estimar o custo para os dois métodos, conforme Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Custo estimado para a deposição de 10 bicamadas pelo método de imersão manual.

Material	Custo (R\$)	Quantidade aproximada de material utilizado (mL)	Custo (aproximado) (R\$)
Ácido Sulfúrico P.A. – 1 L	39,00	6 mL	0,24
Peróxido de Hidrogênio P.A.	18,00	2 mL	0,04
Hidróxido de Amônio P.A.	53,00	2 mL	0,11
PDAC 20% wt. % em água (100.000 g.mol ⁻¹) – 1 L	294,00	5 mL	1,47
PSS (70.000 g.mol ⁻¹) – 100 g	354,00	5 mL	0,02
Ftc-Ts-Ni – 5 g	521,00	5 mL	0,53
TOTAL	1.208,00	25 mL	2,41

Tabela 3. Custo estimado para a deposição de 10 bicamadas pelo método de aspersão manual.

Material	Custo (R\$)	Quantidade de material utilizado (aproximado)	Custo (aproximado) (R\$)
Ácido Sulfúrico P.A. – 1 L	39,00	6 mL	0,24
Peróxido de Hidrogênio P.A.	18,00	2 mL	0,04
Hidróxido de Amônio P.A.	53,00	2 mL	0,11
PDAC 20% wt. % em água (100.000 g.mol ⁻¹) – 1 L	294,00	0,6 mL	0,18
PSS (70.000 g.mol ⁻¹) – 100 g	354,00	5 mL	0,02
Ftc-Ts-Ni – 5 g	521,00	0,7 mL	0,08
TOTAL	1.208,00	20,5 mL	0,67

A partir dos dados das tabelas 2 e 3, o custo das deposições (Tabela 2) foi estimado a partir dos volumes e massas de reagentes gastos ao longo da deposição de um filme com 10 bicamadas, desde a limpeza dos substratos até a deposição propriamente dita. A água utilizada não foi contabilizada, embora seja um ponto importante (e caro) a ser dimensionado no projeto de escalonamento da produção desses filmes. O menor custo da deposição por aspersão reflete na massa adsorvida de materiais ser menor.

Os tempos gastos para a deposição pelos métodos de imersão manual e aspersão manual estão dispostos na Tabela 4. Os tempos são equivalentes à soma dos tempos despendidos em cada etapa da deposição, ou seja, tempo de imersão/aspersão, enxágue, secagem.

Tabela 4. Comparação do tempo de execução e custo das deposições LbL de filmes de PDAC/Ftc-Ts-Ni pelos métodos de imersão e aspersão.

Método	Tempo de execução (bicamada.min ⁻¹)	Custo (real.bicamada ⁻¹)
Imersão	8,5	0,24
Aspersão	2,2	0,07

A partir da Tabela 4, observa-se que a deposição por aspersão é mais rápida que a deposição por imersão. O tempo gasto para a deposição de 1 bicamada pelo método de aspersão manual é aproximadamente 4 vezes menor que o tempo gasto pelo método de imersão. Logo, com o tempo gasto para depositar um filme com 10 bicamadas pelo método de imersão manual, pode-se depositar pelo método de aspersão um filme com aproximadamente 40 bicamadas.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os procedimentos realizados e os dados obtidos, é possível concluir que o método de deposição LbL por interação eletrostática é muito eficaz na fabricação de filmes ultrafinos de ftalocianinas como a Ftc-Ts-Ni. Os filmes depositados são homogêneos, com massa adsorvida (em mg.cm^{-2}) e espessura controláveis pelo número de bicamadas depositadas. Esse controle independe de como a técnica LbL é executada, seja imersão ou aspersão. Pelo tempo de execução e pelo consumo de reagentes, a deposição por LbL é de custo menor quando realizada por aspersão. Isso se deve ao tempo curto de jato (menor que 5 s) e à massa menor de Ftc-Ts-Ni transferida para o filme. Para um mesmo número de bicamadas, filmes de PDAC/Ftc-Ts-Ni depositados por imersão têm o dobro da massa de Ftc-Ts-Ni e o dobro da espessura de filmes depositados por aspersão.

A comparação do tempo de execução e do custo aproximado de reagentes empregados, permitiu concluir que a deposição LbL por aspersão é mais rápida e mais barata. A aspersão pode ser facilmente automatizada. Logo, a deposição LbL por aspersão mostra-se como muito promissora, principalmente por ser muito viável a sua utilização em escala industrial, pois além de ser mais rápida e mais barata que a imersão, permite a deposição em substratos maiores, que é dificultada no método de imersão, devido à necessidade de garras muito grandes para segurarem esses substratos.

7. REFERÊNCIAS

1. PATERNO, L.G., MATTOSO, L.H.G, OLIVEIRA JR, O.N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedade e aplicações. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p.228-235, 2001.
2. KASUGA, K., TSUTSUI, M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 32, n. 1, p. 67-95, 1980.
3. PATERNO, L.G., SOLER, M.A.G. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. *JOM*, v. 65, n. 6, 2013.
4. KROGMAN, K.C., ZACHARIA, N.S., SCHROEDER, S., HAMMOND, P.T. Automated Process for Improved Uniformity and Versatility of Layer-by-Layer Deposition. *Langmuir*, v. 23, n. 6, p. 3137-3141, 2007.
5. LINMAN, M.J., CULVER, S.P., CHENG, Q. Fabrication of Fracture-Free Nanoglassified Substrates by Layer-by-Layer Deposition with a Paint Gun Technique for Real-Time Monitoring of Protein-Lipid Interactions. *Langmuir*, v. 25, n. 5, 2009.
6. RICHARDSON, J.J., BJÖRNMALM, M., CARUSO, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*, v. 348, n. 6233, 2015.
7. NOGUEIRA, G.M., BANERJEE, D., COHEN, R.E., RUBNER, M.F. Spray-Layer-by-Layer Assembly Can More Rapidly Produce Optical-Quality Multistack Heterostructures. *Langmuir*, v. 27, n. 12, p. 7860-7867, 2011.
8. VAN DER BOOM, M.E., RICHTER, A.G., MALINSKY, J.E., LEE, P.A., ARMSTRONG, N.R., DUTTA, P., MARKS, T.J. Single Reactor Route to Polar Superlattices. Layer-by-Layer Self-Assembly of Large-Response Molecular Protection-Deprotection. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 1, p. 15-17, 2001.
VAN <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>
9. CENTRO DE COMPONENTES SEMICONDUTORES – UNICAMP. Limpeza padrão RCA. Disponível em <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>. Acesso em: 01 abril de 2016.